

**Сергей Александрович Лысенко** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры информатики и компьютерных систем факультета радиофизики и компьютерных технологий БГУ.

**Михаил Михайлович Кугейко** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой квантовой радиофизики и оптоэлектроники факультета радиофизики и компьютерных технологий БГУ.

**Василий Васильевич Хомич** – аспирант кафедры информатики и компьютерных систем факультета радиофизики и компьютерных технологий БГУ. Научный руководитель – С. А. Лысенко.

УДК 536.2.01

А. Г. ПРОНЕВСКИЙ, М. С. ТИВАНОВ

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Предложена модель двумерной теплопроводности бездефектных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), основанная на известной модели теплоемкости Дебая и кинетической модели фононного теплопереноса, отличающаяся учетом длины ОУНТ путем уточнения модели Дебая на случай наноразмерных структур и вклада фонон-фононного рассеяния на основании формулы Клеменса. Учет длины приводится в контексте параметризации нижней частоты интегрирования в формуле Дебая.

С помощью данной модели установлены зависимости коэффициента двумерной теплопроводности бездефектных ОУНТ от их длины и температуры. Обнаружено, что полученные температурные зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ имеют выраженный максимум, положение которого по оси температур незначительно смещается в область больших температур при увеличении длины ОУНТ. Данное обстоятельство, в частности, определяет эффективный температурный интервал использования углеродных нанотрубок (УНТ) как элементов теплоотвода в устройствах наноэлектроники. Абсолютное значение максимума зависимости коэффициента двумерной теплопроводности от температуры возрастает при увеличении длины ОУНТ, постепенно достигая насыщения. Показаны небольшие отличия между значениями теплопроводности для бездефектных ОУНТ в зависимости от их хиральности («зигзаг», «кресло»).

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки; структура; теплопроводность.

The heat conduction model of defect-free SWCNTs was proposed. This model is based on the known Debye's model for heat capacity and on the kinetic model for the phonon heat transfer that takes into account the length of SWCNTs due to redetermining of Debye's model for the case of nanoscale structures and also of the contribution made by phonon-phonon scattering on the basis of Clemens's formula. The length is considered in the context of parameterization of the lower integration frequency in the Debye formula.

Based on this model, the dependences of the two-dimensional thermal conductivity of defect-free SWCNTs on their length and temperature were defined. It was found that the obtained temperature dependences of the two-dimensional thermal conductivity of defect-free SWCNTs have an obvious maximum slightly shifted on the temperature axis to higher temperatures with an increase in the length of SWCNTs. Particularly this aspect determines the effective temperature interval for the use of CNTs as heat-sink elements in nanoelectronic devices. The absolute value of a maximum at the curve for the two-dimensional thermal conductivity as a function of temperature is increased with the SWCNT length, gradually reaching saturation. Thermal conductivities for defect-free SWCNTs show insignificant differences as a function of their chirality («zigzag» or «armchair»).

**Key words:** carbon nanotubes; structure; thermal conductivity.

Благодаря хорошей электро- и теплопроводности [1], высоким значениям химической, термической и механической стабильности [1, 2] УНТ являются одним из наиболее перспективных объектов наноэлектроники [1–5].

Несмотря на огромный потенциал применения УНТ в области наноэлектроники в составе теплоотводящих устройств, известные модели по расчету их коэффициента теплопроводности дают различные результаты [6–11], экспериментально определенные значения коэффициента теплопроводности УНТ также существенно варьируются [12–14]. Одной из возможных причин такого расхождения является некорректное применение трехмерных представлений о теплопроводности и других физических явлений к двумерным структурам [15].

Цель настоящего исследования – разработать модель теплопроводности бездефектных ОУНТ с учетом их геометрических параметров и температуры.

### Модель теплопроводности бездефектных ОУНТ

Рассматривая ОУНТ как свернутый в цилиндр лист графена – двумерного объекта – будем говорить также и о двумерности ОУНТ. Применим к ОУНТ закон Фурье в двумерной форме [15], в котором коэффициент двумерной теплопроводности имеет размерность Вт/К.

Из элементарной теории переноса следует, что коэффициент двумерной теплопроводности можно представить в виде [15]

$$\kappa = \frac{1}{2} \rho v c_V L_B = \frac{1}{2s_2} \frac{C_2}{\mu} v^2 \tau_B, \quad (1)$$

где  $v$  – групповая скорость фононов, так как связана непосредственно с переносом энергии;  $\rho$  – двумерная плотность материала;  $L_B$  – длина баллистичности – длина свободного пробега фонона;  $\tau_B$  – время

релаксации фонона (время баллистичности);  $c_V$  – удельная теплоемкость;  $C_2$  – молярная двумерная теплоемкость;  $\mu = 12$  г/моль – молярная (атомная) масса углерода;  $s_2 = \rho^{-1} = 2,63 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/кг – удельная поверхность [15].

Таким образом, для определения коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ необходимо найти выражения для теплоемкости, времени релаксации и групповой скорости.

Для расчета теплоемкости воспользуемся общеизвестной моделью Дебая, рассматривающей только акустические длинноволновые фононы, т. е. фононы с линейным законом дисперсии. Поскольку исследуемый объект является наноразмерным, то нижняя граница интегрирования по частоте должна быть отлична от нуля ввиду того, что в предельном случае на длине структуры может уместиться одна полуволна упругих колебаний, что говорит о зависимости нижней границы интегрирования по частоте от длины наноструктуры [16]. Введя такое предположение, мы будем иметь выражение, которое отличается от расчетной формулы, полученной авторами [15], учетом длины рассматриваемой двумерной наноструктуры:

$$C_2(T, L) = 4R(\Theta_D^2 - \Theta_{\min}^2)^{-1} \left[ 3T^2 \int_{\Theta_{\min}/T}^{\Theta_D/T} \frac{z^2 dz}{\exp(z) - 1} + \frac{1}{T} \frac{\Theta_{\min}^3}{\exp(\Theta_{\min}/T) - 1} - \frac{1}{T} \frac{\Theta_D^3}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \right], \quad (2)$$

где  $\Theta_{\min} = \frac{h\nu}{2Lk_B}$  – введенная по аналогии с  $\Theta_D$  (температурой Дебая) «минимальная» температура, соответствующая минимально возможной частоте фононов;  $L$  – длина ОУНТ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Отметим, что учет конечности длины ОУНТ автоматически приводит к зависимости температуры Дебая от длины ОУНТ, которая параметризуется числом атомов на единице длины ОУНТ. Число атомов на единице длины  $N/L$  определяется геометрией ОУНТ. Так, для ОУНТ типа «зигзаг» и типа «кресло» из простых геометрических рассуждений имеем соответственно

$$\left( \frac{N}{L} \right)_1 = \frac{38\sqrt{3}\pi d}{87a^2}, \quad \left( \frac{N}{L} \right)_2 = \frac{4\sqrt{3}\pi d}{9a^2},$$

где  $d$  – диаметр ОУНТ;  $a = 0,142$  нм – расстояние между ближайшими атомами в ячейке графена.

При комнатных и более низких температурах в графене и УНТ концентрация свободных носителей заряда мала и электрон-фононным рассеянием можно пренебречь по сравнению с фонон-фононным рассеянием и рассеянием на дефектах [17, 18]. Поскольку в нашем случае объектом исследования являются бездефектные ОУНТ, то время баллистичности  $\tau_B$  определяется только фонон-фононным рассеянием.

Для времени баллистичности длинноволнового фонона в графене в Umklapp-процессах с учетом трехфононного рассеяния второго порядка Клеменсом методами теории возмущений (для температур, много меньших дебаевской, которая для графена составляет порядка 2000 К [19]) было получено следующее выражение [20, 21]:

$$\frac{1}{\tau_B(\omega)} \cong \gamma^2 \frac{k_B T}{Mv^2} \left[ 2 \frac{\omega^2}{\omega_D} + \gamma^2 \frac{k_B T}{Mv^2} \omega_D \right], \quad (3)$$

где  $\gamma$  – параметр Грюнайзена;  $M = 4 \cdot 10^{-26}$  кг – масса элементарной ячейки графена.

Воспользуемся этим выражением применительно к ОУНТ. За параметр Грюнайзена примем значение  $\gamma = 1,24$ , полученное в работе [22], которое является, безусловно, неким усредненным по всем фононным ветвям значением, поскольку параметр Грюнайзена для графена, как и групповая скорость, имеет дисперсию и различен для разных фононных ветвей [19].

В качестве групповой скорости фононов будем приближенно использовать «дебаевскую» скорость  $\langle u \rangle_D$  (модель упругого континуума), т. е. усредненную по Дебаю скорость звуковых волн (продольной  $v_L$  и поперечной  $v_T$ ), определенных для графена в работе [23]:

$$v = \langle u \rangle_D = \sqrt{2} \left( \frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2} \right)^{-\frac{1}{2}} = 16,2 \cdot 10^3 \text{ м/с}. \quad (4)$$

Согласно формуле (1) на основе выражения для теплоемкости (2), времени релаксации (3) и скорости (4) фононов можно рассчитать коэффициент двумерной теплопроводности бездефектных ОУНТ.

## Результаты исследования и их обсуждение

Воспользуемся формулой (1) для оценки зависимости теплопроводности ОУНТ от ее температуры и длины.

В рамках кинетической модели фононного теплопереноса можно ожидать наличия максимума на графике зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. Действительно, повышение температуры сопровождается ростом числа фононов, вносящих вклад в теплоперенос, что соответствует увеличению теплопроводности рассматриваемой структуры. Однако с ростом температуры интенсифицируется фонон-фононное рассеяние, которое вносит вклад в теплосопротивление (Umklapp-процессы рассеяния), что соответствует уменьшению теплопроводности. Очевидно, что пик на графике зависимости коэффициента теплопроводности от температуры соответствует некоему балансу между увеличением теплопроводности за счет роста числа фононов и уменьшением теплопроводности за счет интенсификации фонон-фононного рассеяния (без учета рассеяния на электронах и на дефектах решетки). Другими словами, в рамках данной модели увеличение коэффициента теплопроводности при повышении температуры до некоторого значения, а затем уменьшение коэффициента теплопроводности при дальнейшем росте температуры – вполне ожидаемо. Данное обстоятельство, на наш взгляд, определяет эффективный температурный интервал использования УНТ и графена как элементов теплоотвода в устройствах нанoeлектроники, т. е. температурный интервал, в котором теплопроводность рассматриваемых наноструктур максимальна.

Расчетные зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ типа «зигзаг» и «кресло» от температуры при различных длинах нанотрубки приведены на рис. 1. Как и ожидалось, данные зависимости имеют пик – суперпозиция процессов увеличения теплопроводности за счет увеличения числа фононов с ростом температуры и уменьшения теплопроводности за счет интенсификации Umklapp-процессов рассеяния с увеличением температуры. О таком поведении коэффициента теплопроводности сообщалось в работах [6, 7, 12].

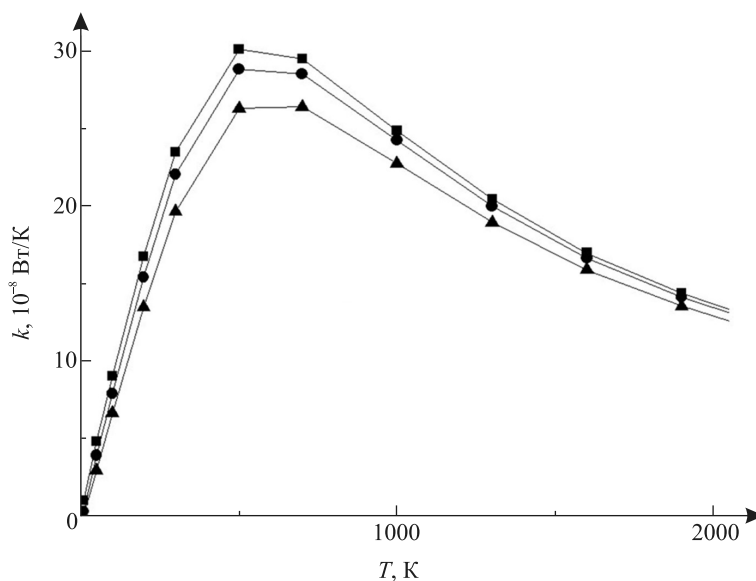


Рис. 1. График зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ типа «зигзаг» и «кресло» от температуры при конкретных длинах:  
 —■—  $L = 50$  нм; —●—  $L = 10$  нм; —▲—  $L = 5$  нм

Полученные значения согласуются, в частности, с данными из работы [15]. При этом различие в теплопроводностях для ОУНТ с хиральностями «кресло» и «зигзаг» крайне мало, поэтому график зависимости двумерного коэффициента теплопроводности от температуры построен для ОУНТ типа «зигзаг». Например, при температуре 300 К в рамках данной модели для ОУНТ длиной 50 нм типа «кресло» коэффициент двумерной теплопроводности равен  $2,29 \cdot 10^{-7}$  Вт/К, а для ОУНТ типа «зигзаг» –  $2,35 \cdot 10^{-7}$  Вт/К. В рамках данной модели теплопроводность ОУНТ типа «зигзаг» превышает теплопроводности ОУНТ типа «кресло», что согласуется с результатами работ [24–26].

Если в качестве условной толщины рассматриваемых ОУНТ принять расстояние между соседними слоями в графите, равное 0,34 нм (такой подход предложен, например, в работе [15]), то при температуре 300 К

эквивалентная объемная теплопроводность получается равной  $674 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  для ОУНТ типа «кресло» длиной  $50 \text{ нм}$  и  $691 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$  для ОУНТ типа «зигзаг» той же длины. Рассчитанные значения укладываются в интервал возможных значений коэффициента теплопроводности, полученных для ОУНТ в работах [6–11].

Расчетные зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ типа «зигзаг» и «кресло» от длины нанотрубки приведены на рис. 2. Из полученных зависимостей следует, что в рамках нашей модели при увеличении длины ОУНТ значение коэффициента теплопроводности сначала увеличивается, а затем выходит на насыщение при длинах УНТ более  $15 \text{ нм}$ .

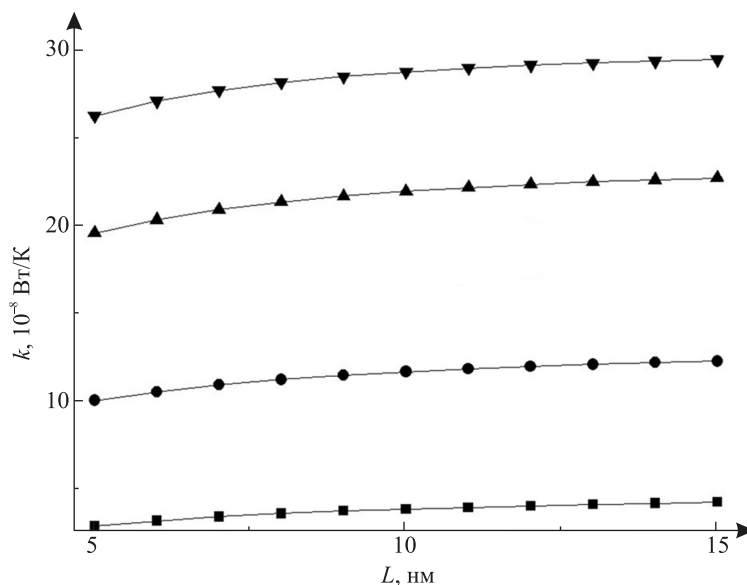


Рис. 2. График зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ типа «зигзаг» и «кресло» от длины при конкретных температурах:

■ —  $T = 50 \text{ К}$ ; ● —  $T = 150 \text{ К}$ ; ▲ —  $T = 300 \text{ К}$ ; ▼ —  $T = 500 \text{ К}$

Расчетные зависимости максимального значения коэффициента двумерной теплопроводности рассматриваемых ОУНТ от длины приведены на рис. 3, причем на данном графике также прослеживается выход на насыщение. Аналогичные зависимости коэффициента теплопроводности ОУНТ от их длины встречаются и в других работах [11, 12, 15, 23].

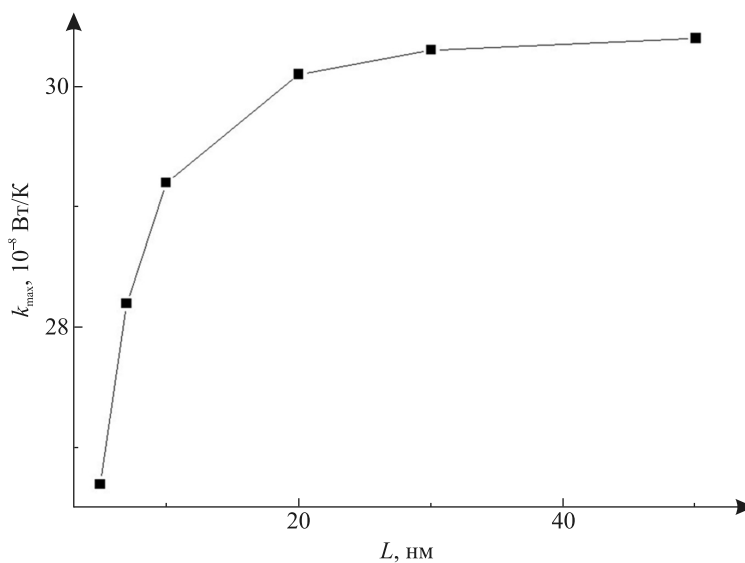


Рис. 3. График зависимости максимального значения коэффициента двумерной теплопроводности от длины ОУНТ типа «зигзаг» и «кресло»

Таким образом, разработана модель теплопроводности бездефектных ОУНТ, в основу которой положена известная модель теплоемкости Дебая и кинетическая модель фононного теплопереноса, характеризующаяся учетом длины ОУНТ путем уточнения модели Дебая на случай наноразмерных структур и вклада фонон-фононного рассеяния в соответствии с формулой Клеменса. С помощью предложенной модели установлены зависимости коэффициента двумерной теплопроводности бездефектных ОУНТ от их длины и температуры.

Обнаружено, что установленные температурные зависимости коэффициента двумерной теплопроводности ОУНТ имеют выраженный максимум, положение которого незначительно смещается в область больших температур при увеличении длины ОУНТ. Абсолютное значение максимума зависимости коэффициента двумерной теплопроводности от температуры возрастает при увеличении длины ОУНТ, постепенно достигая насыщения. Показаны небольшие различия между значениями теплопроводности для бездефектных ОУНТ в зависимости от их хиральности («зигзаг», «кресло»).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Елецкий А. В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. 2009. Т. 181, вып. 3. С. 225–241.
2. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, вып. 4. С. 401–436.
3. Dresselhaus M., Eklund P., Dresselhaus G. Science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego, 1996.
4. Saito R., Dresselhaus M., Dresselhaus G. Physical properties of carbon nanotubes. London, 1998.
5. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Berlin, 2001.
6. Berber S., Kwon Y., Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84, № 20. P. 4613–4616.
7. Osman M., Srivastava D. Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Single-Wall Carbon Nanotubes // Nanotechnology. 2001. Vol. 12. P. 21–24.
8. Che J., Deng W. Thermal conductivity of carbon nanotubes // Nanotechnology. 2000. Vol. 11. P. 65–69.
9. Padgett C., Brenner D. Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes // Nano Lett. 2004. Vol. 4, № 6. P. 1051–1053.
10. Maruyama S. A molecular dynamics simulation of heat conduction of a finite length single-walled carbon nanotube // Microscale Thermophysical Engineering. 2003. Vol. 7. P. 41–50.
11. Lukes J., Zhong J. Thermal Conductivity of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes // Heat transfer. 2007. Vol. 129, № 6. P. 705–716.
12. Balandin A. Thermal properties of grapheme and nanostructured carbon materials // Nature Materials. 2011. Vol. 10. P. 569–581.
13. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube / C. Yu [et al.] // Nano Lett. 2005. Vol. 5 (9). P. 1842–1846.
14. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature / E. Pop [et al.] // Nano Lett. 2006. Vol. 6 (1). P. 96–100.
15. Браже Р. А., Нефедов В. С. Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок // ФТТ. 2012. Т. 54, вып. 7. С. 1435–1438.
16. Кузнецов В. М., Хромов В. И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур // ЖТФ. 2008. Т. 78, вып. 11. С. 11–16.
17. Завальнюк В. В. Колебательные возбуждения в графене и углеродных нанотрубках с точечными дефектами : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.02. Одесса, 2012.
18. Ziman J. Electrons and phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids. Oxford, 1960.
19. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А. В. Елецкий [и др.] // УФН. 2011. Т. 181, вып. 3. С. 227–258.
20. Ecsedy D., Klemens P. Thermal resistivity of dielectric crystals due to four-phonon processes and optical modes // Phys. Rev. 1977. Vol. 15. P. 5957–5962.
21. Klemens P., Pedraza D. Thermal conductivity of graphite in the basal plane // Carbon. 1994. Vol. 32. P. 735–741.
22. Reich S., Jantoljak H., Thomsen C. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure // Phys. Rev. 2000. Vol. 61. P. 13389–13392.
23. Nika D., Balandin A. Two-dimensional phonon transport in graphene // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. Vol. 24. P. 203–233.
24. Chirality dependence of the thermal conductivity of carbone nanotubes / W. Zhang [et al.] // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 936–939.
25. Pan R. Diameter and Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Lett. 2011. Vol. 6. P. 066104.
26. Ajing C., Jianmin Q. Size dependent thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 112. P. 013503.

Поступила в редакцию 22.09.2014.

**Артем Георгиевич Проневский** – магистрант кафедры энергофизики физического факультета БГУ. Научный руководитель – М. С. Тиванов.

**Михаил Сергеевич Тиванов** – кандидат физико-математических наук, заведующий кафедрой энергофизики физического факультета БГУ.